

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **08-119633**

(43)Date of publication of application : **14.05.1996**

(51)Int.Cl.

G01G 23/00

(21)Application number : **06-283949**

(71)Applicant : **SONY CORP**

(22)Date of filing : **25.10.1994**

(72)Inventor : **KAMIHIRA AKIRA**

(54) **PRODUCTION OF FINE BARIUM TITANATE PARTICLES**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain fine barium titanate particles free from corrosive ions at a low cost by bringing a suspension consisting of fine TiO₂ particles, a water-soluble barium compd., an alkaline compd. and water into an aq. soln. reaction in an autoclave.

CONSTITUTION: Fine TiO₂ particles of $\leq 80 \mu\text{m}$ particle diameter are mixed with a water-soluble barium compd., an alkaline compd. and water so that the molar ratio of Ba to Ti is regulated to 0.8-3 and the resultant suspension of $\geq \text{pH } 13.3$ is charged into an autoclave and brought into an aq. soln. reaction at $\geq 130^\circ \text{C}$ for $\geq 1\text{hr}$ to obtain the objective fine barium titanate particles of $30-80 \mu\text{m}$ particle diameter.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-119633

(43) 公開日 平成8年(1996)5月14日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 G 23/00

B

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-283949

(22) 出願日 平成6年(1994)10月25日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 上平 暁

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

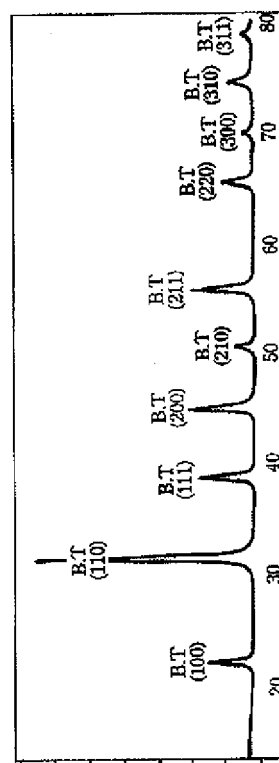
(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54) 【発明の名称】 チタン酸バリウム微粒子の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 TiO_2 微粒子と、水溶性バリウム化合物、アルカリ性化合物及び水を混合して懸濁液とし、この懸濁液を加圧容器中で水溶液反応させることで BaTiO_3 微粒子を生成するに際して、上記 TiO_2 微粒子の粒径を 80nm 以下、水溶液反応に際する pH を 13.3 以上、混合溶液の温度を 130°C 以上とする。

【効果】 原料として使用した TiO_2 微粒子の粒径を反映した微細な BaTiO_3 微粒子が腐食性イオンを含むことなく高い純度で製造できる。このような BaTiO_3 微粒子の焼成体を例えば誘電材料として用いれば、小型で容量が大きく且つ信頼性の高いコンデンサを得ることが可能である。また、この BaTiO_3 の焼成体は、圧電材料、電歪材料としても優れた特性を発揮し、各種電子機器の性能の向上に大いに貢献できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化チタン微粒子と、水溶性バリウム化合物、アルカリ性化合物及び水を混合して懸濁液とする工程と、この懸濁液を加圧容器中で水溶液反応させる工程とを有し、

上記酸化チタン微粒子の粒子サイズが80nm以下、水溶液反応に際するpHが13.3以上、反応温度が130℃以上であることを特徴とするチタン酸バリウム微粒子の製造方法。

【請求項2】 酸化チタン微粒子が、ルチル型酸化チタン、アナターゼ型酸化チタンまたはルチル型酸化チタンとアナターゼ型酸化チタンの混合物であることを特徴とする請求項1記載のチタン酸バリウム微粒子の製造方法。

【請求項3】 酸化チタンと水溶性バリウム化合物におけるBa/Ti（モル比が、0.8～3であることを特徴とするチタン酸バリウム微粒子の製造方法。

【請求項4】 水溶液反応に際するpHが、13.7以上14.7以下であることを特徴とする請求項2記載のチタン酸バリウムの製造方法。

【請求項5】 水溶液反応に際する反応温度が、140～250℃であることを特徴とする請求項1記載のチタン酸バリウムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、誘電材料、圧電材料、電歪材料として用いられるチタン酸バリウム微粒子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】チタン酸バリウム（BaTiO₃）の焼成体は、コンデンサの誘電材料の他、圧電材料、電歪材料等、各種機能材料として用いられている。この焼成原料となるBaTiO₃粒子は、このような用途から、さらなる微粒子化、粒子サイズの均一化が求められるようになっている。

【0003】例えば、コンデンサにおいては、近年、大容量化とともに他の電子部品の場合と同様に小型化、軽量化及び低価格化も求められている。そのような要求に応えるものとしてBaTiO₃の焼成体を誘電材料として使用する積層セラミックコンデンサ（チタン酸バリウム・コンデンサ）が注目されている。BaTiO₃の焼成体は、誘電率が極めて高いため、小型で大容量のコンデンサが実現し得ることになる。

【0004】ここで、このようなチタン酸バリウム・コンデンサを、厚さを均一に保ちながらより一層の薄型化を図るには、まず焼成原料となるBaTiO₃粒子が微細であることが必要である。また、積層セラミックコンデンサでは、焼結性や温度特性を改善するために誘電材料層に鉛等の添加物が添加される場合がある。このとき、誘電材料層の焼結温度が高いと添加された鉛等の一

部が蒸発し、誘電材料層の組成が不均一になる。この場合に、原料となるBaTiO₃粒子が微粒子であれば焼結温度が低く抑えられるので、焼結に際する鉛等の蒸発が抑えられ、組成の均一な誘電材料層が形成されることになる。

【0005】以上のようにBaTiO₃粒子は、コンデンサの誘電材料の原料として微粒子化が望まれる他、電歪材料や圧電材料、透明セラミック材料の原料としてもその特性を改善する目的から微粒子化が求められる。この他、最近では、合成樹脂に、その特性改善を狙って、種々の無機粉末材料が添加されることが行われている。この無機粉末材料としてBaTiO₃粒子を用いる場合にも、このBaTiO₃粒子が微粒子であれば成形等の樹脂加工において表面性を良好にすることができ、極めて都合が良い。

【0006】このため、そのような微細なBaTiO₃粒子を得るべく、各種製造方法が提案されている。まず、これまでBaTiO₃粉末は、おもに固相反応で製造されている。すなわち、炭酸バリウム（BaCO₃）粉末と酸化チタン粉末とを、ボールミル中で湿式混合し、この混合物を、乾燥、プレス後、温度1000～1300℃で固相反応させてBaTiO₃〔正方晶（a₀=0.3994nm, b₀=0.4038nm）〕を得る。そして、この得られたBaTiO₃を、機械的に粉碎して微細化し、篩分け等により粗大粒子を除去する。

【0007】しかし、このようにして固相反応と機械的粉碎で得られたBaTiO₃粉末は、粒子サイズがかなり大きく、不均一であり、しかも不純物の混入が避けられない。次に、比較的微細で粒子サイズの均一なBaTiO₃粒子を得る方法として、蓚酸チタニル・バリウム複合塩を合成し、これを熱分解してBaTiO₃粒子〔正方晶（a₀=0.3994nm, b₀=0.4038nm）〕を生成する蓚酸塩法がある。

【0008】しかし、この方法は、工程が複雑であり、有機物を使用するために製造コストも固相反応による方法に比べてかなり高い。また、この方法で製造されるBaTiO₃粉末の粒子サイズは、たかだか0.2～0.5μm程度であり、近年求められている微粒子化に十分応えるとは言えない。さらに、最近では、金属アルコキシンドを使用してBaTiO₃微粒子（立方晶）を得る方法が提案されている。この方法によれば、粒子サイズが20nm～30nmと比較的微細なBaTiO₃粉末が得られるが、蓚酸塩法の場合よりもさらに製造コストが高く、実用化が阻まれる。

【0009】この他の製造方法としては、四塩化チタン、硫酸チタン等を主原料としてBaTiO₃微粒子（立方晶）を製造する方法が特許公報 平3-39014号に開示されている。この公報では、この方法によれば微細で粒子サイズの均一なBaTiO₃粉末が安価で得られると記載されている。しかし、この原料となる四

塩化チタンは、反応性が高いことから、取り扱いが難しい。一方、硫酸チタンを用いる場合には、加水分解終了後、硫酸イオンを除去しなければならず、手間が非常にかかる。また、いずれの場合にも、ややもすると微量の塩素イオンあるいは硫酸イオンが得られた BaTiO_3 粒子中に混入することがある。 BaTiO_3 微粒子中に塩素イオン等の腐食性イオンが混入していると、例えば、積層セラミックコンデンサでは電極の引出しに銅、ニッケルの金属が使用される場合が多く、これが腐食する虞れがある。

【0010】そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、 Cl^- イオン、 SO_4^{2-} イオンのような腐食性イオンが混在しておらず、微細なチタン酸バリウム粒子が安価に製造できるチタン酸バリウム微粒子の製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明のチタン酸バリウム微粒子の製造方法は、酸化チタン微粒子と、水溶性バリウム化合物、アルカリ性化合物及び水を混合して懸濁液とする工程と、この懸濁液を加圧容器中で水溶液反応させる工程とを有し、上記酸化チタン微粒子の粒子サイズが 80nm 以下、水溶液反応に際する pH が 13.3 以上、反応温度が 130°C 以上であることを特徴とするものである。

【0012】また、酸化チタン微粒子と水溶性バリウム化合物における Ba/Ti (モル比が、 $0.8 \sim 3$ であることを特徴とするものである。まず、本発明の製造方法でチタン酸バリウム (BaTiO_3) 微粒子を製造するには、原料となる酸化チタン微粒子と水溶性バリウム塩を用意する。酸化チタン (TiO_2) 微粒子としては、ルチル型 TiO_2 、アナターゼ型 TiO_2 のいずれでも良く、またこれらの混合物であっても良い。

【0013】但し、 TiO_2 微粒子の粒子サイズは最終的に得られる BaTiO_3 微粒子の粒子サイズに反映されるので、粒子サイズが 80nm 以下、より好ましくは 50nm 以下のものを用いる。水溶性バリウム塩としては、硝酸バリウム $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、酢酸バリウム $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、水酸化バリウム $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、この水和塩 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、塩化バリウム BaCl_2 等を用いることができる。

【0014】なお、十分量の BaTiO_3 微粒子を生成するには、 TiO_2 微粒子と水溶性バリウム塩における、 Ba と Ti のモル比 (Ba/Ti) が適正範囲であることが重要である。図 1 に Ba/Ti (モル比) と BaTiO_3 微粒子生成量の関係を示すが、このように Ba/Ti (モル比) は、 $0.8 \sim 3$ が適当であり、好ましくは $0.8 \sim 2$ 、さらに好ましくは $0.95 \sim 2.0$ である。 Ba/Ti (モル比) がこの範囲を外れる場合には、 BaTiO_3 微粒子の生成量が少なくなる。

【0015】次に、この TiO_2 微粒子と水溶性バリウ

ム塩を、強アルカリ性水溶液中に投入し、オートクレーブ中で攪拌しながら反応させる。強アルカリ水溶液のアルカリ化合物としては、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 NH_4OH が挙げられる。反応条件は、反応溶液の pH が 13.5 以上、好ましくは $13.7 \sim 14.7$ さらに好ましくは 13.8 以上であり、反応温度が 130°C 以上、好ましくは $140 \sim 250^\circ\text{C}$ であり、反応時間が 1 時間以上、好ましくは 3 時間以上である。例えば、図 2 に反応溶液の pH とチタン酸バリウム微粒子の生成量の関係を示すが、このように pH や反応温度が上記範囲を外れる場合には十分量の BaTiO_3 微粒子が生成されない。

【0016】以上のような条件の水溶液反応を経て生成されたチタン酸バリウム微粒子は例えばペロブスカイト型、立方晶系 ($a_0 = 0.4025\text{nm}$ 前後) であり、この後濾別、水洗浄、乾燥されて各種用途に供される。ここで、このようにして生成された BaTiO_3 微粒子は、原料の TiO_2 微粒子の粒子サイズを反映して粒子サイズが $30\text{nm} \sim 80\text{nm}$ と微細であるとともに粗大粒子、不純物粒子を含んでおらず均一である。また、塩化物や硫酸化合物等、腐食性イオンを生成する原料を用いていないので、腐食性イオンが混在していることもない。また、有機化合物を用いずに生成されるので、製造コストが低く抑えられる。

【0017】このように微細で且つ高純度な BaTiO_3 微粒子を焼成してコンデンサの誘電材料層を形成すれば、誘電材料層を薄く且つ均一な厚さで形成することができるとともに、焼成温度が低く抑えられるので鉛等の添加物が均一に含有せしめられる。したがって、小型、大容量であり特性に優れたコンデンサが獲得できる。しかも、腐食性イオンが混入していないことから、それに起因する引出し線の腐食も回避されることになる。

【0018】さらに、このこのような BaTiO_3 微粒子は、電歪材料、圧電材料の原料でも最適であり、また合成樹脂に添加させる無機粉末材料として用いた場合には良好な成形性が得られる。

【0019】

【作用】粒子サイズが 80nm 以下の TiO_2 微粒子と、水溶性バリウム化合物、アルカリ性化合物及び水を混合して所定の pH の懸濁液とし、この懸濁液を加圧容器中、所定の反応温度で水溶液反応させると、原料の TiO_2 微粒子の粒子サイズを反映した微細な BaTiO_3 微粒子が腐食性イオンを含むことなく高い純度で製造される。

【0020】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について実験結果に基づいて説明する。

実施例 1

粒子サイズ 40nm のルチル型 TiO_2 16g と、硝酸バリウム $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 68g とを、 $1.5\text{N} \cdot \text{NaOH}$

H溶液300mlに投入して懸濁液とし、温度150℃のオートクレーブ中で5時間攪拌しながら反応させた。なお、懸濁液のpHは、14.0であった。次に、この反応によって生成された粉末をデカンティションにより水洗、濾別、さらに水洗を施し、温度150℃で一昼夜乾燥させた。

【0021】以上のようにして得られた生成粉末について、X線回折スペクトルを観測し、JCPDSカードと比較した。X線回折スペクトルの測定結果を図3に示す。なお、X線回折は、銅ターゲット、ニッケルフィルタを用い、タイムコンスタント1の条件で行った。その結果、この生成粉末は立方晶BaTiO₃ (a₀ = 0.4025nm)であると判断された。

【0022】また、図4に、得られたBaTiO₃粉末の電子顕微鏡写真を示す。この写真から、BaTiO₃粒子サイズは40nmであり、均一な粒子サイズであることがわかる。さらに、図5、図6に、得られたBaTiO₃微粒子の熱分析結果を示すが、このBaTiO₃微粒子には吸発熱のピークも重量減もほとんどない。このことから不純物等が少なく純度が高いことが示唆される。

実施例2

本実施例では、まずTiO₂粒子を生成し、その生成されたTiO₂を用いてBaTiO₃粒子を生成した。

【0023】四塩化チタン51gを100mlの水中に滴下し、これに5N・NaOHを100ml加え、さらに水を加えて全量を400mlにした。この溶液をマグネチックスターラーで攪拌しながら、温度100℃で5時間反応させた。次に、この反応生成物を濾過、水洗し、温度150℃で一昼夜乾燥させることでTiO₂を得た。なお得られたTiO₂は、粒子サイズが30nmのルチル構造のものであった。

【0024】この粒子サイズ30nmのルチル型TiO₂ 16gと、塩化バリウムBaCl₂・2H₂O 50gとを、1N・NaOH溶液250mlに投入し、さらに水を加えて全量を300mlにした。なお、この懸濁液のpHは13.8であった。この懸濁液を、温度130℃のオートクレーブ中で5時間反応させ、得られた反応生成物をデカンティションにより水洗、濾別、さらに水洗を施し、温度150℃で一昼夜乾燥させた。

【0025】このようにして得られた生成粉末について、実施例1と同様の条件にてX線回折スペクトルを観測した結果、図3と同様の回折パターンが得られた。そして、この回折パターンをJCPDSカードと比較することにより、得られた生成粉末は立方晶BaTiO₃ (a₀ = 0.4072nm)であると判断された。また、BaTiO₃粉末の電子顕微鏡写真から、粒子サイズは30nmであり均一であることがわかった。

実施例3

粒子サイズ50nmのアナターゼ型TiO₂ 16gと、

水酸化バリウムBa(OH)₂ 35gとを、1N・KOH溶液300mlに投入して懸濁液とし、温度170℃のオートクレーブ中で5時間攪拌しながら反応させた。なお、懸濁液のpHは、14.2であった。次に、この反応生成物をデカンティションにより水洗、濾別、さらに水洗を施し、温度150℃で一昼夜乾燥させた。

【0026】このようにして得られた生成粉末について、実施例1と同様の条件にてX線回折スペクトルを観測した結果、図3と同様の回折パターンが得られた。そして、この回折パターンをJCPDSカードと比較することにより、得られた生成粉末は立方晶BaTiO₃ (a₀ = 0.4025nm)であると判断された。また、BaTiO₃粉末の電子顕微鏡写真から、粒子サイズは50nmで均一であることがわかった。

実施例4

粒子サイズ40nmのルチル型TiO₂ 16gと、硝酸バリウムBa(NO₃)₂ 53gとを、1N・LiOH溶液300mlに投入して懸濁液とし、温度180℃のオートクレーブ中で5時間攪拌しながら反応させた。なお、懸濁液のpHは、13.9であった。次に、この反応生成物をデカンティションにより水洗、濾別、さらに水洗を施し、温度150℃で一昼夜乾燥させた。

【0027】このようにして得られた生成粉末について、実施例1と同様の条件にてX線回折スペクトルを観測した結果、図3と同様の回折パターンが得られた。そして、この回折パターンをJCPDSカードと比較することにより、得られた生成粉末は立方晶BaTiO₃ (a₀ = 0.4024nm)であると判断された。また、BaTiO₃粉末の電子顕微鏡写真から、粒子サイズは40nmで均一であることがわかった。

実施例5

粒子サイズ80nmのアナターゼ型TiO₂ 16gと、水酸化バリウムBa(OH)₂ 35gとを、1N・NaOH溶液300mlに投入して懸濁液とし、温度220℃のオートクレーブ中で5時間攪拌しながら反応させた。なお、懸濁液のpHは、14.2であった。次に、この反応生成物をデカンティションにより水洗、濾別、さらに水洗を施し、温度150℃で一昼夜乾燥させた。

【0028】このようにして得られた生成粉末について、実施例1と同様の条件にてX線回折スペクトルを観測した結果、図3と同様の回折パターンが得られた。

実施例6

粒子サイズ70nmのルチル型TiO₂ 16gと、塩化バリウムBaCl₂・2H₂O 50gとを、2N・NaOH溶液300mlに投入して懸濁液とし、温度250℃のオートクレーブ中で5時間攪拌しながら反応させた。なお、懸濁液のpHは、14.2であった。次に、この反応生成物をデカンティションによる水洗、濾別、さらに水洗を施し、温度150℃で一昼夜乾燥させた。

【0029】このようにして得られた生成粉末について

て、実施例1と同様の条件にてX線回折スペクトルを観測した結果、図3と同様な回折パターンが得られた。このパターンはJCPDSカードと比較することにより、立方晶BaTiO₃ (a₀=0.4023nm)であると判断された。また、BaTiO₃粉末の電子顕微鏡写真から、粒子サイズは60nmで均一であることがわかった。

比較例1

粒子サイズ40nmのルチル型TiO₂ 16gと、硝酸バリウムBa(NO₃)₂ 53gとを、1N・NaOH溶液300mlに投入して懸濁液とし、マグネチックスターラーで攪拌しながら、沸騰状態で5時間反応させた。なお、懸濁液のpHは、13.9であった。次に、この反応生成物をデカンティションにより水洗、濾別、さらに水洗を施し、温度150℃で一昼夜乾燥させた。

【0030】このようにして得られた生成粉末について、実施例1と同様の条件にてX線回折スペクトルを観測した結果、原料のルチル型TiO₂に対応する回折ピークは観測されるもののBaTiO₃の回折ピークはわずかに確認できる程度であった。

比較例2

粒子サイズ50nmのアナターゼ型TiO₂ 16gと、塩化バリウムBaCl₂・H₂O 50gとを、0.1N・NaOH溶液300mlに投入して懸濁液とし、温度150℃のオートクレーブ中で5時間攪拌しながら反応させた。なお、懸濁液のpHは、12.8であった。次に、この反応生成物をデカンティションにより水洗、濾別、さらに水洗を施し、温度150℃で一昼夜乾燥させ*

た。

【0031】このようにして得られた生成粉末について、実施例1と同様の条件にてX線回折スペクトルを観測した結果、原料のアナターゼ型TiO₂に対応する回折ピークは観測されるもののBaTiO₃の回折ピークはわずかに確認できる程度であった。

比較例3

粒子サイズが0.2μmのルチル型TiO₂ 16gと、塩化バリウムBaCl₂・2H₂O 49gとを、1N・NaOH溶液300mlに投入して懸濁液とし、温度140℃のオートクレーブ中で5時間攪拌しながら反応させた。なお、懸濁液のpHは、13.9であった。次に、この反応生成物をデカンティションにより水洗、濾別、さらに水洗を施し、温度150℃で一昼夜乾燥させた。

【0032】このようにして得られた生成粉末について、実施例1と同様の条件にてX線回折スペクトルを観測した結果、原料のルチル型TiO₂に対応する回折ピークは観測されるもののBaTiO₃の回折ピークはわずかに確認できる程度であった。次に、実施例1～実施例6で生成されたチタン酸バリウム粒子についてClイオン、SO₄イオンの混在量を測定した。その結果を表1に示す。また、比較として四塩化チタンを原料として水溶液反応により生成されたチタン酸バリウム粒子(比較例4)についても同様にしてClイオン、SO₄イオンの混在量を測定した。その結果も併せて表1に示す。

【0033】

【表1】

試料	Total Cl (ppm)	Total So ₄ (ppm)
実施例1	3	28
実施例2	26	-
実施例3	3	31
実施例4	2	23
実施例5	-	19
実施例6	37	15
比較例4	243	-

【0034】表1に示すように、比較例4で生成されたチタン酸バリウム粒子はClイオンが243ppmも混在しているのに対して、実施例1～実施例6で生成されたチタン酸バリウム粒子はClイオン、SO₄イオンがほとんど混在していない。以上の結果から、粒子サイズ80nm以下の微粒子酸化チタンと水溶性バリウム塩を所定pH、反応温度で水溶液反応させると、原料として使用した酸化チタンの粒子サイズを反映した微細なチタン酸バリウム微粒子が腐食性イオンを含むことなく高純度で得られることがわかった。

【0035】

【発明の効果】以上の説明からも明かなように本発明のBaTiO₃微粒子の製造方法では、TiO₂微粒子と、水溶性バリウム化合物、アルカリ性化合物及び水を混合して懸濁液とする工程と、この懸濁液を加圧容器中で水溶液反応させる工程とを有し、上記TiO₂微粒子の粒子サイズが80nm以下、水溶液反応に際するpHが13.3以上、反応温度が130℃以上であるので、原料として使用したTiO₂微粒子の粒子サイズを反映した微細なBaTiO₃微粒子が腐食性イオンを含むこ

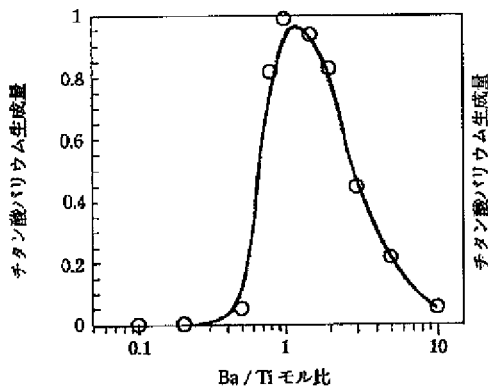
となく高い純度で製造できる。

【0036】このようなBaTiO₃微粒子の焼成体を例えば誘電材料として用いれば、小型で容量が大きく且つ信頼性の高いコンデンサを得ることが可能である。また、このBaTiO₃の焼成体は、圧電材料、電歪材料としても優れた特性を発揮し、各種電子機器の性能の向上に大いに貢献できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】TiO₂微粒子と水溶性バリウム化合物を水溶液反応させる際のBa/Ti（モル比）の関係を示す特性図である。

【図1】



* 【図2】TiO₂微粒子と水溶性バリウム化合物を水溶液反応させる際の反応溶液のpHとチタン酸バリウム微粒子の生成量の関係を示す特性図である。

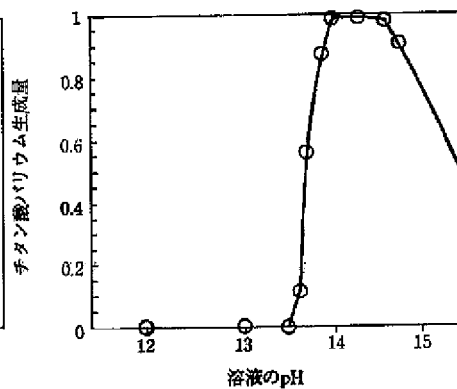
【図3】本発明の製造方法で生成されたチタン酸バリウム微粒子のX線回折スペクトルを示す特性図である。

【図4】上記チタン酸バリウム微粒子の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

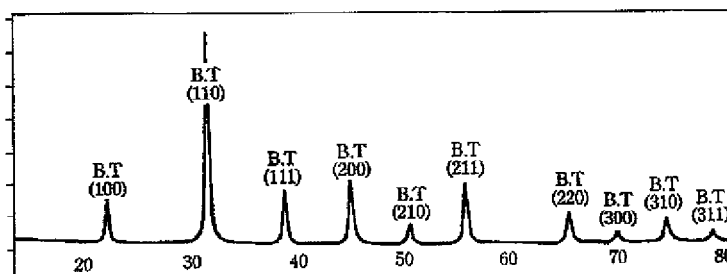
【図5】上記チタン酸バリウム微粒子の温度と重量の関係を示す特性図である。

【図6】上記チタン酸バリウム微粒子の温度と吸熱量、発熱量の関係を示す特性図である。

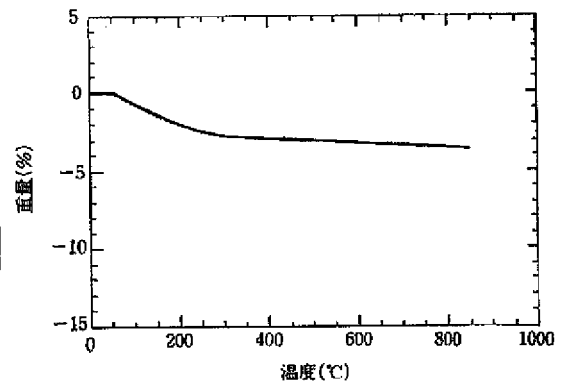
【図2】



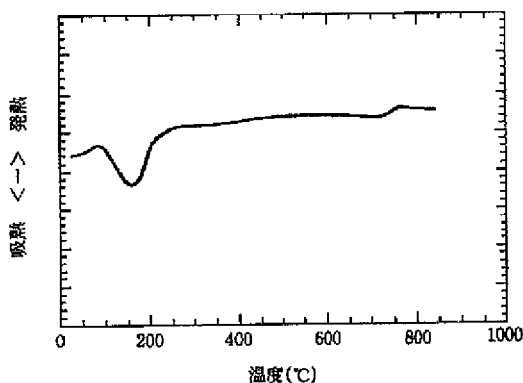
【図3】



【図5】



【図6】



【図4】

